

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENTSCHRIFT 1 101 394

ANMELDETAG: 24. APRIL 1958
BEKANNTMACHUNG DER ANMELDUNG UND AUSGABE DER AUSLEGESCHRIFT: 9. MÄRZ 1961
AUSGABE DER PATENTSCHRIFT: 28. SEPTEMBER 1961
STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT 1 101 394 (F 2582 IV/12-0)

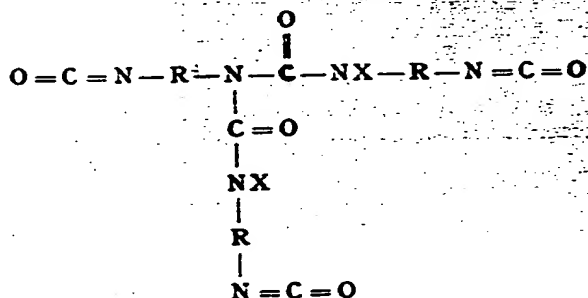
Es ist bekannt, daß Monoisocyanate mit Wasser unter Bildung N-substituierter Carbamidsäurederivate reagieren, die unter Kohlendioxydabspaltung und Reaktion mit weiterem Isocyanat in Harnstoffderivate übergehen. Analog erhält man aus Diisocyanaten und Wasser durch Polyaddition Polyharnstoffe.

Es ist ferner bekannt, daß man bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen niedermolekulare Harnstoffdiisocyanate der allgemeinen Formel

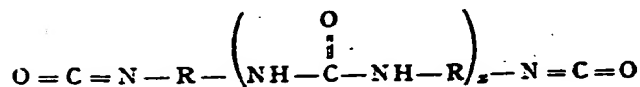


isolieren kann, wenn man 1 Mol Wasser mit mindestens 2 Mol eines Diisocyanates bei niedrigen Temperaturen zwischen 0 und 30° C in einem Lösungsmittel reagieren läßt. Dieser Reaktion sind indessen praktisch nur solche Diisocyanate zugänglich, die wie das 2,4-Toluylendiisocyanat Isocyanatgruppen mit verschieden großer Reaktionsfreudigkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur. Die neuen Polyisocyanate mit Biuret-Struktur sind überraschenderweise wesentlich besser löslich als die ähnlichen obengenannten Harnstoffdiisocyanate. Sie besitzen im wesentlichen die allgemeine Formel



wobei R einen aliphatischen, hydroaromatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, und X = Wasserstoff oder die Gruppierung $-\text{CO}-\text{NX}-\text{R}-\text{NCO}$ bedeutet. Das Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur ist dadurch gekennzeichnet, daß 1 Mol Wasser oder 3 Mol Harnstoffdiisocyanat der Formel



wobei R die benannte Bedeutung hat und $x=1$

Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur

Patentiert für:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen-Bayerwerk

Dr. Kuno Wagner, Leverkusen,
ist als Erfinder genannt worden

bis 5 ist, bei Temperaturen von 70 bis 200° C mit mindestens 3 Mol eines monomeren organischen Diisocyanates umgesetzt werden und daß gegebenenfalls die Umsetzung bei Gegenwart kleinerer Mengen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorgenommen wird.

Nach einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens bringt man Wasser nicht in freier Form, sondern in gebundener Form oder in statu nascendi mit den Diisocyanaten zur Reaktion. Je nach Art des verwendeten Wasser-Donators gelangen auf diese Weise extrem geringe Konzentrationen an Wasser zur Einwirkung auf die Diisocyanate. Diese besondere Ausführungsform läßt sich mit Vorteil bei solchen Diisocyanaten heranziehen, die NCO-Gruppen mit gleichmäßiger Reaktionsfähigkeit aufweisen. An Substanzen, die Wasser in gebundener Form enthalten, seien vor allen Dingen kristallwasserhaltige Verbindungen genannt, etwa kristallwasserhaltiges Natriumsulfat, Oxalsäure, Chloralhydrat, Hydrate von Alkoholen, beispielsweise Pinakolhydrat und niedermolekulare Formaldehydhydrate. An Wasser-Donatoren, die Wasser in statu nascendi liefern, seien solche Dicarbonsäuren aufgeführt, die leicht in Anhydride übergehen, etwa die Maleinsäure, oder auch aromatische Oxyssäuren, wie etwa die Salicylsäure. Salicylsäure neigt unter den Verfahrensbedingungen weder zur Urethanbildung noch zu einer Carbonamidbildung. Es entstehen vielmehr Polysalicylide. Weitere Verbindungen, die nascierendes Wasser liefern, sind ferner Xylolformaldehydharze oder N-Methylol-Verbindungen, z. B. α, ω -N-Methylol-polymethylenharnstoffe, die unter Molekülvergrößerung Wasser abspalten und in feinpulvriger Form nach Beendigung der Reaktion leicht durch Filtration abgetrennt werden können.

Als monomere organische Diisocyanate sind für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat und deren technische Mischungen, 1-Methoxybenzol-2,4-diisocyanat, 1-Chlorbenzol-2,4-diisocyanat und deren alkylsubstituierte Derivate. Ferner seien genannt Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, *p*-Phenylendiisocyanat, *m*-Phenylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Cyclohexylen-1,4-diisocyanat, Dicyclohexyl-4,4'-diisocyanat. Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in einfacher Weise so, daß Wasser in freier oder gebundener Form oder ein Harnstoffdiisocyanat bei Temperaturen zwischen 70 und 200° C mit den Diisocyanaten zur Reaktion gebracht wird. Man beginnt die Reaktion zweckmäßig bei Temperaturen um 85 bis 100° C und führt sie bei etwa 130 bis 140° C zu Ende. Für 1 Mol Wasser sieht man mindestens 3 Mol eines monomeren organischen Diisocyanates vor und für 1 Mol Harnstoffdiisocyanat mindestens die gleiche Menge eines monomeren organischen Diisocyanates. Je nach Erhitzungsdauer und Mengenverhältnissen der eingesetzten Komponenten erhält man Produkte mit verschiedenem Molekulargewicht, aber größenordnungsmäßig gleicher NCO-Gruppenzahl.

Arbeitet man mit einem größeren Überschuß an monomeren organischen Diisocyanaten, so erhält man auf diese Weise eine Lösung des Polyisocyanates mit Biuret-Struktur in überschüssigem organischen monomeren Diisocyanat. Es ist überraschend, daß bei der Entstehung der Polyisocyanate mit Biuret-Struktur schwerlösliche Zwischenstufen, z. B. die Harnstoffdiisocyanate, nicht isoliert werden können, so daß angenommen werden kann, daß diese im Entstehungszustand gleich zu Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur weiterreagieren. Zur Modifizierung der Reaktionsprodukte kann man bei der Umsetzung auch kleinere Mengen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, etwa Glykole, Diphenylharnstoff, Carbon säureamide, Phenylbutylharnstoff u. dgl. mitverwenden.

Die nach dem Verfahren erhaltenen Reaktionsprodukte besitzen in organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, eine bessere Löslichkeit als die unter milden Bedingungen aus Wasser und monomeren Diisocyanaten mit NCO-Gruppen verschiedener Reaktionsfähigkeit entstehenden Harnstoffdiisocyanate. Zudem können für das neue Verfahren beliebige Diisocyanate, sowohl solche mit ungleichmäßiger als auch solche mit gleichmäßiger Reaktionsfähigkeit der NCO-Gruppen verwendet werden. Die Verfahrensprodukte weisen, wie aus ihren UR-Spektren ersichtlich, weder Uretidion-Gruppierungen noch Isocyanursäureringe im Molekül auf. Es entstehen bei diesem Verfahren also keine polymeren Diisocyanate. Auch bei länger dauernder Behandlung dieser Körper mit überschüssigen Diisocyanaten sind Uretidion-Gruppen bzw. Isocyanursäureringe nicht in nennenswertem Umfang zu erkennen. Den Verfahrensprodukten muß daher im wesentlichen die Konstitution eines Polyisocyanates mit Biuret-Struktur der genannten Formel zukommen, wobei durch weitere Addition von monomeren Diisocyanat an die Biuret-Konfiguration Tetra-, Penta-, Hexa-Isocyanate usw. entstehen. Sie können aus der Lösung des im Überschuß verwendeten monomeren Diisocyanates durch fraktionierte Fällung oder durch Destillation als goldgelbe, pulverisierbare trockene Harze isoliert werden.

Die neuen Polyisocyanate mit Biuret-Struktur sind wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herstellung und Modifizierung von Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren und stellen, soweit es sich um

Biuret-Derivate aliphatischer, cycloaliphatischer und araliphatischer Isocyanate handelt, hochwertige Ausgangsmaterialien zur Herstellung leuchtender Lacküberzüge dar.

Beispiel 1

870 Gewichtsteile 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat werden auf 93° C erhitzt. Unter gutem Rühren werden im Verlauf von 5 Stunden 27 Gewichtsteile destilliertes Wasser langsam eingetropft. Zunächst setzt nur sehr geringe Kohlensäureentwicklung ein, mit zunehmendem Wasserezusatz und zunehmender Bildung der Reaktionsprodukte erfolgt die Umsetzung des ausgetropften Wassers rascher, indem die Reaktionsprodukte eine bessere Verteilung des Wassers bewirken. Nach Beendigung der Wasserzugabe ist das Reaktionsgemisch eine klare Lösung, nur im Dampfraum haben sich geringfügige Mengen an schwerlöslichen Polyharnstoffen und Polyharnstoffisocyanaten gebildet. Man steigert die Temperatur auf 140° C und hält 3 Stunden auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten der Lösung wird von 1,2 Gewichtsteilen eines schwerlöslichen Nebenproduktes abgetrennt und überschüssiges 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat durch Destillation im Vakuum entfernt. Man gießt die viskose Schmelze auf eine Unterlage, läßt erkalten und erhält ein vollkommen trockenes goldgelbes Reaktionsprodukt, das sich leicht pulverisieren läßt und im Gegensatz zu den bekannten Harnstoffdiisocyanaten ausgezeichnet in Aceton, Dioxan und Tetrahydrofuran löslich ist. Ausbeute: 600 Gewichtsteile. Die Umsetzung verläuft quantitativ; infolge des CO₂-Stromes werden etwa 5 Gewichtsteile Wasser entfernt und kommen nicht zur Reaktion.

Nach Analyse und Molekulargewicht kommt dem Reaktionsprodukt die Zusammensetzung eines Tri-N,N',N''-(2-isocyanato-1-methylphenyl)-biurets zu. Erweichungspunkt: 96 bis 103° C.

Analyse für C₂₇H₂₈N₆O₆:

	C	H	N	O	NCO
Berechnet ...	62,20	4,03	16,94	16,13	25,4%
gefunden ...	62,97	4,24	17,20	15,91	26,0%

Molekulargewicht des Triäthylurethans C₂₈H₃₂N₆O₆:

Berechnet 634; gefunden 653 (in Phenol).

Trennt man überschüssiges 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat nicht ab, so erhält man ohne jede Stabilisierung der mehr oder weniger viskosen Lösungen lagerfähige Lösungen des Tri-N,N',N''-(2-isocyanato-1-methylphenyl)-biurets. NCO-Gehalt der Lösung: 35,8%.

Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1, fügt aber das Wasser doppelt so rasch zu. Man steigert die Temperatur nach der Wasserzugabe auf 140° C, gibt noch 348 Gewichtsteile 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat hinzu und hält im Gegensatz zu Beispiel 1 9 Stunden auf dieser Temperatur. Schließlich verfährt man weiter entsprechend Beispiel 1 und erhält ein nur wenig dunkler gefärbtes pulverisierbares Produkt. Ausbeute: 700 Gewichtsteile. Erweichungspunkt: 99 bis 108° C. NCO-Gehalt: 25,3%. Das Äthylurethan des erhaltenen Polyisocyanates mit Biuret-Struktur zeigt in Phenol ein Molekulargewicht von 1200. Es weist die gleich guten Löslichkeitseigenschaften in Aceton auf wie das im Beispiel 1 erhaltene Tri-N,N',N''-(2-isocyanato-1-methylphenyl)-biuret, ebenso ähnlich gute Löslichkeit in 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat oder dessen Isomeren.

Beispiel 3

In 1600 Gewichtsteile eines Gemisches aus 70% 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 30% 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat werden bei 110 bis 125° C 400 Gewichtsteile eines pulverisierten Harnstoffdiisocyanates der Formel



($x = 1$), das mit etwa 30% an Homologen ($x = 2$ und 3) verunreinigt ist, eingetragen. Die Suspension wird einige Stunden auf 140° C erhitzt; hierbei erfolgt schließlich vollständige Lösung. Man erhält eine viskose Lösung eines Polyisocyanats mit Biuret-Struktur von guter Lagerbeständigkeit, das entsprechend Beispiel 1 als goldgelbes Harz erhalten wird. Fällt man das Reaktionsprodukt mit Petroläther aus, nimmt mehrfach in wenig Aceton auf und fällt mehrfach um, so wird nach Entfernung des Lösungsmittels und Fällungsmittels gleichfalls ein vollkommen trockenes pulveriges Produkt vom Erweichungspunkt 90 bis 108° C erhalten. NCO-Gehalt: 23,3%.

Beispiel 4

500 Gewichtsteile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat werden auf 93° C erhitzt; unter gutem Rühren werden 5 Gewichtsteile destilliertes Wasser langsam zugetropft. Man beobachtet auch nicht spurenweise Abscheidung von schwerlöslichen Harnstoffdiisocyanaten oder Polyharnstoffdiisocyanaten. Nach Beendigung der Wasserzugabe wird einige Stunden auf 140° C gehalten. Beim Abkühlen erhält man zunächst eine viskose Masse, die nach einigen Tagen zur Kristallisation neigt und erneut zu einer klaren Flüssigkeit aufgeschmolzen werden kann. NCO-Gehalt: 29,4%.

Beispiel 5

Man arbeitet wie im Beispiel 1, verwendet aber 870 Gewichtsteile 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat. Nach Beendigung der Wasserzugabe und Beendigung der Kohlendioxydentwicklung ist das Reaktionsgemisch eine klare Lösung. Man steigert die Temperatur auf 135° C und läßt nach 4 Stunden erkalten. Nach Filtrieren erhält man eine lagerbeständige Lösung von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur. NCO-Gehalt der Lösung: 36,89%.

Beispiel 6

Man verfährt wie im Beispiel 1, verwendet aber 1000 Gewichtsteile einer Mischung, bestehend aus 70% 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 30% 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat. Es werden 8,4 Gewichtsteile Wasser langsam eingetropft, so daß etwa 2,8 l CO_2 pro Stunde in Freiheit gesetzt werden. Anschließend wird 3 bis 4 Stunden auf 140° C erhitzt. Man erhält eine lagerbeständige Lösung mit einem NCO-Gehalt von 44,7%.

Beispiel 7

a) 100 Gewichtsteile eines technischen Xylolformaldehydharzes werden bei Raumtemperatur in 900 Gewichtsteile 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat eingerührt und nach vollständiger Lösung sich selbst überlassen. Nach 2tägigem Stehen setzt Abscheidung von 39 Gewichtsteilen N,N'-1-Methylbenzolpharnstoff-2,2'-diisocyanat in fast analysenreiner Form ein.

b) Wird wie unter a), aber bei 90, 100, 120 oder 140° C verfahren, so setzt auch nach monatelanger Lagerzeit keine Abscheidung von Harnstoffdiisocyanaten ein. Man erhält eine Mischung von isocyanatmodifizierten

Xylolformaldehydharzen neben Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur. NCO-Gehalt der Lösung: 43,05%.

Beispiel 8

In 435 Gewichtsteile einer Mischung, bestehend aus 70% 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 30% 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat, werden auf einmal 30 Gewichtsteile Salicylsäure eingetragen. Unter gutem Rühren wird schrittweise die Temperatur auf 80, 100 und 110 bis 120° C erhöht. Man sorgt dafür, daß die Kohlendioxydentwicklung nicht zu heftig wird, und steigert die Temperatur schließlich auf 130 bis 140° C. Nach 8 bis 10 Stunden ist die Kohlendioxydentwicklung beendet. Man erhält eine lagerbeständige Lösung von Polysalicyliden und Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur in überschüssigem Toluylendiisocyanat. NCO-Gehalt der Lösung: 43,26%.

Beispiel 9

512 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat und 39 Gewichtsteile Salicylsäure werden unter Stickstoffatmosphäre zunächst 3 Stunden auf 120° C erhitzt. Wenn die Reaktion abklingt, wird die Temperatur auf 170° C gesteigert und die Reaktion in einer halben Stunde beendet. Man erhält eine Lösung von Polysalicyliden und Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur in Hexamethylendiisocyanat. NCO-Gehalt der Lösung: 39,06%.

Beispiel 10

2122 Gewichtsteile einer Mischung, bestehend aus 70% 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 30% 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat, werden auf 95° C erhitzt. Unter gutem Rühren wird eine Lösung von 9 Gewichtsteilen Wasser in 31 Gewichtsteilen Äthylenglykol dem Diisocyanatgemisch langsam beigelegt. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird 6 Stunden auf 140° C gehalten. Man erhält eine viskose Lösung, die erst nach längerer Zeit zur Absetzung geringer Mengen an schwerlöslichen Nebenprodukten neigt. NCO-Gehalt der Lösung: 42,4%.

Beispiel 11

2560 g (15,2 Mol) Hexamethylendiisocyanat werden bei 97 bis 99° C unter gutem Rühren mit 56 g (3,1 Mol) Wasser im Verlauf von 6 Stunden vermischt. Dabei werden nach jeweils 15 Minuten 2,3 cm³ Wasser zugesetzt. Zu Beginn der Reaktion ist die Kohlendioxydentwicklung noch langsam. Sie beträgt im Verlauf von 2 bis 3 Stunden etwa 460 cm³/min. Nach beendeter Wasserzugabe haben sich nur geringfügige Mengen an schwerlöslichen Polyharnstoffen gebildet. Die Temperatur wird auf 130 bis 140° C gesteigert. Die erkaltete Lösung wird nach 3 bis 4 Stunden filtriert; 18 bis 30 g an unlöslichem Polyharnstoff werden abgetrennt. Die klare filtrierte Lösung wird bei 0,2 mm Hg von freiem Hexamethylendiisocyanat befreit. Man gewinnt 1165 g zurück. Das viskose klare Reaktionsprodukt ist gut gießbar. NCO-Gehalt: 20,79%. Ausbeute an Polyisocyanat mit Biuret-Struktur: 1175 g.

Beispiel 12

In 348 Gewichtsteile einer Mischung, bestehend aus 75% 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 25% 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat, werden bei 70° C 284 Gewichtsteile Octadecen-(9,10)-diol-(1,12) im Verlauf von 3 Stunden langsam eingetropft. Das hierbei entstehende Octadecendiol-urethan-diisocyanat wird mit weiteren 348 Gewichtsteilen einer Mischung aus 75% 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 25% 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat versetzt; hierauf werden in die klare

Lösung bei 99° C 3 Gewichtsteile Wasser im Verlauf von 1,5 Stunden unter gutem Rühren zugetropft. Nach stündigem Erhitzen auf 130° C wird überschüssiges monomeres Diisocyanat im Hochvakuum abdestilliert. Man erhält 647 Gewichtsteile eines Polyisocyanates mit Biuret-Struktur. NCO-Gehalt: 9,7%.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß 1 Mol Wasser oder 3 Mol Harnstoffdiisocyanat der Formel



wobei R einen aliphatischen, hydroaromatischen,

araliphatischen oder aromatischen Rest und $x = 1$ bis 5 bedeutet, bei Temperaturen von 70 bis 200° C mit mindestens 3 Mol eines organischen Diisocyanats umgesetzt werden und daß gegebenenfalls die Umsetzung bei Gegenwart kleinerer Mengen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorgenommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Wasser kristallwasserhaltige Verbindungen verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Wasser Verbindungen verwendet werden, die unter den Reaktionsbedingungen Wasser in statu nascendi liefern.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Salicylsäure als Wasser in statu nascendi liefernde Verbindung verwendet wird.